

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013241 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C09D 183/04

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **POUCH-ELON, Alain** [FR/FR]; 2, rue G. Courteline, F-69330 MEYZIEU (FR). **QUEMIN, Maryline** [FR/FR]; 8, rue Turbil, F-69003 LYON (FR). **LAFAYSSÉ, Francis** [FR/FR]; 52 K, rue des Collonges, Bellevue 3, F-69230 Saint-Genis Laval (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050017

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2003 (16.07.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/09676 30 juillet 2002 (30.07.2002) FR

(74) Mandataires : **CABINET PLASSERAUD** etc.; 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION OF CROSSLINKABLE ELASTOMER SILICONE OILS FOR TREATMENT BY IMPREGNATION OF FIBROUS MATERIALS

(54) Titre : COMPOSITION D'HUILES SILICONE RETICULABLES EN ELASTOMERES POUR LE TRAITEMENT PAR IMPREGNATION DE MATERIAUX FIBREUX

(57) Abstract: The invention relates to a hydrosilylation (polyaddition)-vulcanizing elastomer silicone composition, especially of the bicomponent type (called RTV-2), useful for treating fibrous materials (in particular flexible supports such as woven or nonwoven supports). The aim of said invention is to produce a liquid 100% RTV-2 silicone composition for impregnating woven or nonwoven fibrous supports, which are core- and surface-treated to give improved properties in terms of mechanical reinforcement, water repellence, waterproofing, aspect, flameproofing and above all resistance to capillary rise. Said aim is achieved, whereby the crosslinkable liquid elastomer silicone composition comprises (a) a vinylated polyorganosiloxane (POS), (b) at least one hydrogenated POS, (c) a platinum catalyst, (d) optionally a coupling agent, (e) optionally a mineral filler, (f) optionally a crosslinking inhibitor, and optionally a POS resin and functional additives. Said composition is characterised in that it has a dynamic viscosity between 1,000 and 7,000 mPa.s, at 25°C, more preferably between 2,000 and 5,000 mPa.s at 25°C before crosslinking and, after overall crosslinking by thermal effect (i. e. curing at 150°C for 30 minutes in a ventilated oven) has at least one of the following mechanical properties: a Shore A hardness of at least 2, preferably between 5 and 65, a breaking strength of at least 0.5 N.mm⁻¹, preferably of at least 1.0 N.mm⁻¹ and more preferably of at least 2 N.mm⁻¹, and a breaking elongation of at least 50%, preferably of at least 100% and more preferably of at least 200%. Said invention also relates to the composite which is fully impregnated by means of a 100% RTV-2 silicone liquid.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition silicone élastomère vulcanisable par hydrosilylation (polyaddition), notamment du type bicomposant (dite RTV-2), utilisable pour le traitement de matériaux fibreux (en particulier des supports souples tels que des supports tissés ou des supports non-tissés. Le but de l'invention est la mise au point d'une composition silicone liquide 100 % silicone RTV-2 pour l'imprégnation de supports fibreux tissés ou non, traités à coeur et en surface de manière à présenter des propriétés améliorées en terme de renfort mécanique d'hydrofugation, d'imperméabilisation, d'aspect, d'ignifugation et surtout de résistance à la remontée capillaire. Cette composition silicone liquide réticulable en élastomère, comprenant (a) un polyorganosiloxane (POS) vinylé; (b) au moins un POS hydrogéné; (c) un catalyseur au platine; (d) éventuellement un promoteur d'adhérence; (e) éventuellement une charge minérale; (f) éventuellement un inhibiteur de réticulation; et éventuellement une résine POS; éventuellement des additifs fonctionnels. Elle est caractérisée en ce que : elle présente une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 7000 mPa.s, à 25°C, en plus préférentiellement comprise entre 2000 et 5000 mPa.s à 25°C avant réticulation, elle présente, après réticulation complète par effet thermique, à savoir cuisson en étuve ventilée de 30 minutes à 150°C, au moins l'une des propriétés mécaniques suivantes : une dureté Shore A au moins égale à 2, de préférence comprise entre 5 et 65; une résistance à la rupture au moins égale à 0,5 N.mm⁻¹, de préférence au moins égale à 1,0 N.mm⁻¹ et plus préférentiellement au moins égale à 2 N.mm⁻¹; une elongation à la rupture au moins égale à 50 %, de préférence au moins égal à 100 % et plus préférentiellement au moins égale à 200 %. L'invention concerne aussi le composite imprégné à coeur à l'aide d'un liquide silicone fluide 100 % RTV-2.



SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITION D'HUILES SILICONE RETICULABLES EN ELASTOMERES POUR LE TRAITEMENT PAR IMPREGNATION DE MATERIAUX FIBREUX

L'invention concerne une composition silicone élastomère vulcanisable par hydrosilylation (polyaddition), notamment du type bicomposant (dite RTV-2), utilisable pour le traitement de matériaux fibreux (en particulier des supports souples tels que des supports tissés ou des supports non-tissés).

L'invention concerne aussi un composite constitué par un matériau fibreux traité à l'aide d'une composition silicone élastomère notamment de type RTV2.

Le traitement des matériaux fibreux (en particulier des supports souples tels que des supports tissés ou des supports non-tissés), à l'aide de compositions silicones liquides réticulables en élastomères, est classiquement réalisé par enduction et le plus souvent par imprégnation, quand les compositions sont des émulsions ou des solutions.

L'enduction silicone est définie comme l'action d'enduire un support fibreux, notamment un textile, à l'aide d'une composition silicone liquide réticulable, puis de faire réticuler le film enduit sur le support, de façon à produire un revêtement destiné notamment à le protéger, à lui conférer des qualités particulières, par exemple à lui conférer des caractéristiques d'hydrophobie/d'oléophobie, d'imperméabilisation ou des propriétés mécaniques améliorées ou encore propre à en modifier l'aspect.

L'imprégnation est quant à elle définie comme l'action de faire pénétrer un liquide très fluide à base de silicone réticulable à l'intérieur d'un support fibreux (pénétration à cœur) puis de faire réticuler le silicone pour conférer au support des propriétés du type de celles évoquées ci-dessus.

En pratique, les enductions d'élastomères silicones sur des supports textiles présentent de nombreux avantages liés aux caractéristiques intrinsèques des silicones. Ces composites présentent notamment une bonne souplesse, une bonne résistance mécanique et un comportement au feu amélioré.

Par ailleurs, à la différence des élastomères traditionnels, les silicones leur confèrent entre autres une protection appropriée du fait de leur hydrophobie et de leur excellente résistance aux agressions chimiques, thermiques et climatiques ainsi qu'une forte longévité.

Cependant, dans le domaine émergent des composites siliconés pour l'architecture textile, le mode de dépose des silicones par enduction peut présenter des insuffisances. En effet, les tissus architecturaux exposés aux intempéries ne doivent pas présenter d'effet de remontée capillaire depuis les bordures, ce qui nuirait à leur esthétique et à leur durée de

vie. Or, l'enduction ne représente pas une technique efficace pour la protection de matériaux fibreux vis-à-vis du phénomène de remontée capillaire.

Pour pallier cela, il était a priori concevable de recourir à la technique d'imprégnation des matériaux fibreux, au moyen de compositions silicones liquides, par exemple de type RTV-2, réticulables en élastomères.

Mais jusqu'alors les seules compositions silicones liquides connues pour réaliser des imprégnations de supports souples, tels des textiles ou des toiles non tissées, sont des solutions ou des émulsions silicones fluides.

En fait, il existait avant l'invention un préjugé technique selon lequel les compositions silicones liquides constituées par des huiles silicones par exemple de type RTV-2, ne pouvaient pas être utilisées pour l'imprégnation de supports fibreux.

Nonobstant cela, les inventeurs ont cherché à mettre au point une composition silicone liquide à base d'huile(s), réticulable en élastomère, pour le traitement au moins par imprégnation de matériaux fibreux (tissés ou non-tissés), traités à cœur et en surface de manière à présenter des propriétés améliorées en terme de renfort mécanique, d'hydrofugation, d'imperméabilisation, d'aspect, d'ignifugation et surtout de résistance à la remontée capillaire.

Un autre objectif visé par les inventeurs est la fabrication de composites de matériau fibreux et de silicone ayant de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la remontée capillaire, ces composites étant susceptibles d'être produits par imprégnation à l'aide de la composition selon l'invention.

Ces objectifs, parmi d'autres, ont été atteints par les inventeurs qui ont découvert, de façon tout à fait surprenante, et malgré le préjugé technique précité, qu'une composition silicone liquide, dont la phase liquide est essentiellement voire exclusivement formée par une ou plusieurs huile(s) silicones réticulables, notamment à froid, en élastomère, pouvait être utilisée pour le traitement par imprégnation de supports fibreux, pour leur conférer des propriétés mécaniques et des propriétés de résistance aux remontées capillaires très satisfaisantes.

D'où il s'ensuit que l'invention concerne tout d'abord une composition silicone de traitement de matériau fibreux, réticulable en élastomère, comprenant:

- (a) au moins un polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence en C₂-C₆ liés au silicium ;
- (b) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- (c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, de préférence composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;

- (d) éventuellement au moins un promoteur d'adhérence ;
- (e) éventuellement une charge minérale ;
- (f) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
- (g) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane ;
- (h) éventuellement des additifs fonctionnels pour conférer des propriétés spécifiques ;

caractérisé en ce que

- elle présente une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 7000 mPa.s, à 25°C, et plus préférentiellement comprise entre 2000 et 5000 mPa.s à 25°C avant réticulation,
- elle présente, après réticulation complète par effet thermique, à savoir cuisson en étuve ventilée de 30 minutes à 150°C, au moins l'une des propriétés mécaniques suivantes :
 - une dureté Shore A au moins égale à 2, de préférence comprise entre 5 et 65 C;
 - une résistance à la rupture au moins égale à 0,5 N.mm⁻¹, de préférence au moins égale à 1,0 N.mm⁻¹ et plus préférentiellement au moins égale à 2 N.mm⁻¹ ;
 - une elongation à la rupture au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 100 % et plus préférentiellement au moins égale à 200 %.

Toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande, correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C, c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

De préférence:

- cette composition est fluide,
- cette composition est obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification,
- cette composition est apte à imprégner à cœur un matériau fibreux puis à réticuler.

A la connaissance des inventeurs, de telles compositions fluides d'huiles silicone réactives et susceptibles de vulcaniser par polyaddition, n'ont jamais été mises en œuvre pour l'imprégnation de matériau fibreux.

Cette composition a également ceci de particulier qu'elle est apte à imprégner à cœur un matériau fibreux puis à réticuler de manière à former un composite ayant une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

Les techniques générales de l'imprégnation de matériaux fibreux, notamment de textiles sont bien connues de l'homme du métier. Parmi celles-ci, le foulardage représente une technique particulièrement appropriée au procédé de l'invention.

Avantageusement, cette composition silicone liquide est appliquée tout d'abord par imprégnation puis par enduction à l'aide d'une composition silicone liquide réticulable en élastomère.

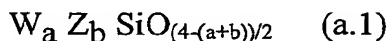
Le fait de réaliser un traitement combinant au moins une imprégnation et au moins une enduction silicone est un gage de qualité pour le matériau fibreux dont on cherche à modifier les propriétés, notamment la résistance aux remontées capillaires, sans préjudice aux autres propriétés mécaniques, d'hydrofugation, de résistance au feu, d'aspect.

La fluidité de la composition silicone liquide réticulable d'enduction est identique ou différente de la composition d'imprégnation.

Avantageusement, la fluidité du liquide silicone d'enduction est moindre que celle du liquide silicone d'imprégnation.

Les compositions d'huiles silicone, y compris les compositions fluides d'imprégnation, selon l'invention comprennent un mélange de polyorganosiloxanes (a) et (b).

Les polyorganosiloxanes (a) utilisés dans la présente invention ont de préférence un motif de formule :



dans laquelle :

- W est un groupe alcényle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

Le polyorganosiloxane (a) peut être très majoritairement formé de motifs de formule (a.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (a.2). De même, il peut présenter

une structure linéaire. Son degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5000.

W est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux W étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyle de formule (a.1) sont le motif vinyl diméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

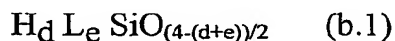
Des exemples de motifs siloxyle de formule (a.2) sont les motifs $\text{SiO}_{4/2}$, diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

Des exemples de polyorganosiloxanes (a) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

La viscosité dynamique η_d de ce polyorganosiloxane (a) est comprise entre 0,01 et 200 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 100 Pa.s.

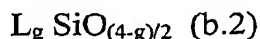
De préférence, le POS (a) comprend au moins 98 % de motifs siloxyle D: $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ avec R répondant à la même définition que W ou Z, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

En ce qui concerne les compositions d'huiles de silicone selon l'invention, les compositions préférées de polyorganosiloxane (b) comportent le motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles ;
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

A titre d'exemples de polyorganosiloxane (b), on peut citer le poly(diméthylsiloxane) (méthylhydrogénosiloxy) α , ω diméthylhydrogénosiloxane.

Le polyorganosiloxane (b) peut être uniquement formé de motifs de formule (b.1) ou comporte en plus des motifs de formule (b.2).

Le polyorganosiloxane (b) peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

La viscosité dynamique η_d de ce polyorganosiloxane (b) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 100 mPa.s.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (b.1) sont : $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$, $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$.

Les exemples de motifs de formule (b.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (a.2).

Des exemples de polyorganosiloxane (b) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles M : $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, Q : $\text{SiO}_{4/2}$ et/ou T : $\text{RSiO}_{3/2}$, éventuellement D : $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, avec R = H ou répondant à la même définition que L.

Comme autres exemples de groupes hydrocarbonés Z ou L, monovalents susceptibles d'être présents dans les POS (a) et (b) susvisés, on peut citer : le méthyle, l'éthyle ; le n-propyle ; l'i-propyle ; le n-butyle ; i-butyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ; α -chloroéthyle ; α , β -dichloroéthyle ; fluorométhyle ; difluorométhyle ; α , β -difluoroéthyle ; trifluoro-3,3,3-propyle ; trifluoro cyclopropyle ; trifluoro-4,4,4 butyle ; hexafluoro-3,3,5,5,5,5 pentyle ; β -cyanoéthyle, γ -cyanopropyle ; phényle ; p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5-phényle ; trichlorophényle ; tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-tolyle ; α , α , α -trifluorotolyle ; xylyle (diméthyle-2,3 phényle ; diméthyle-3,4-phényle).

Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés, ou bien encore être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore ou le fluor.

Les POS (a) et (b) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

De préférence, les proportions de (a) et de (b) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (b) sur les radicaux alcényles liés au silicium dans (a) est compris entre 0,4 et 10.

Selon une variante la phase silicone de la composition comprend au moins une résine polyorganosiloxane (g), comportant au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent de préférence sous la forme de solutions siloxaniques. Elles comportent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule $R_3SiO_{0,5}$ (motif M), R_2SiO (motif D), $RSiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

Les radicaux R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 , les radicaux alcényles en C_2 - C_4 phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux R alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyles.

On doit comprendre que dans les résines (g) du type précité, une partie des radicaux R sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

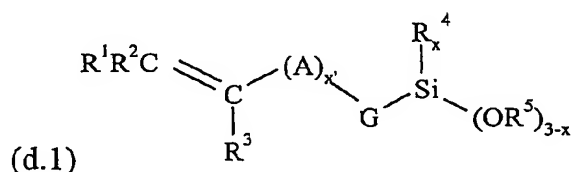
Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On peut d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut notamment être

choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (c), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des polyorganosiloxanes (a) et (b).

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on peut utiliser un promoteur d'adhérence. Ce promoteur d'adhérence peut par exemple comprendre :

(d.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^1 , R^2 , R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en $C_1 - C_4$ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en $C_1 - C_3$;
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$;
- G est un lien valenciel ;
- R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en $C_1 - C_4$ linéaire ou ramifié ;
- $x' = 0$ ou 1
- $x = 0$ à 2,

ledit composé (d.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(d.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (d.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

(d.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en

C₁ - C₈, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (d.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

Les proportions des (d.1), (d.2) et (d.3), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

$$(d.1) \geq 10,$$

$$(d.2) \geq 10,$$

$$(d.3) \leq 80.$$

Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (d) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Il est aussi possible de prévoir une charge (e) qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 µm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m²/g, de préférence comprise entre 100 et 300 m²/g.

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircon, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,01 et 300 µm et une surface BET inférieure à 100 m²/g.

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Avantageusement, la composition élastomère silicone comprend en outre au moins un ralentisseur (f) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250 °C. On peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (f) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (a) et (b).

Concernant les additifs fonctionnels (h) susceptibles d'être mise en oeuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des pigments/colorants ou des stabilisants.

L'invention vise également un système bicomposant précurseur de la composition susévoquée. Ce système bicomposant est caractérisé :

- en ce qu'il se présente en deux parties A et B distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties A et B comprend le catalyseur (c) et une seule espèce (a) ou (b) de polyorganosiloxane; et
- en ce que la partie A ou B contenant le polyorganosiloxane (b) est exempte de composé (d.3) du promoteur (d).

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (d.1) et (d.2) tandis que la partie B contient le composé (d.3).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant A-B.

Dans le cas où une charge est mise en oeuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (b), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (a).

Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie A résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (b) éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (d.1) et (d.2) du promoteur (d). La partie B est réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (a), de catalyseur (Pt) et de composés (d.3) du promoteur (d).

La viscosité des parties A et B et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (h) sont employés, ils sont répartis dans les parties A et B selon leur affinité avec le contenu de A et B.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties A et B forment une composition élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être appliquée sur le support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle ou cylindre).

La réticulation de la composition silicone liquide (fluide) appliquée sur le support à imprégner, voire à revêtir, est généralement activée par exemple en chauffant le support imprégné, voire revêtu, à une température comprise entre 50 et 200°C, en tenant bien évidemment compte de la résistance maximale du support à la chaleur.

Suivant un autre de ses aspects, l'invention concerne en l'utilisation d'une ou d'un système tels que définis ci-dessus, pour imprégner un support fibreux à l'exception de tout textile architectural.

Par "*textile architectural*", on entend un tissu ou non tissé et plus généralement tout support fibreux destiné après revêtement à la confection :

- d'abris, de structures mobiles, de bâtiments textiles, de cloisons, de portes souples, de bâches, de tentes, de stands ou de chapiteaux ;
- de mobiliers, de bardages, d'écrans publicitaires, de brise-vent ou panneaux filtrants ;
- de protections solaires, de plafonds et de stores.

Un autre objet de l'invention est constitué par un composite matériau fibreux/élastomère silicone réticulé, à l'exclusion ou non de tout textile architectural tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un support fibreux imprégné à cœur d'élastomère silicone réticulé obtenu à partir d'une composition silicone liquide ou d'un système bicomposant précurseur de cette composition, tels que définis ci-dessus, cette composition étant fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification.

A titre d'exemples de composites *matériau fibreux/élastomère silicone réticulé*, on peut citer les matières premières souples pour la confection de sacs gonflables utilisés pour la protection des occupants d'un véhicule, en anglais "*air bag*", les tresses de verre (gainés en tissu de verre de protection thermique et diélectrique pour fil électrique), bandes transporteuses, les tissus coupe-feu ou isolants thermiques, compensateurs (manchons flexibles d'étanchéité pour tuyauterie), vêtements ou bien encore des matériaux souples destinés à être utilisés dans l'architecture textile intérieure ou extérieure (bâches, tentes, stands, chapiteaux...).

Les supports fibreux destinés à être imprégnés peuvent être par exemple des tissus, des non-tissés ou des tricots ou plus généralement tout support fibreux comprenant des fibres et/ou des fibres choisis dans le groupe de matériaux comprenant : le verre, la silice, les métaux, la céramique, le carbure de silicium, le carbone, le bore, les fibres naturelles comme le coton, la laine, le chanvre, le lin, les fibres artificielles comme la viscose, ou des fibres cellulosiques, les fibres synthétiques comme les polyesters, les polyamides, les polyacryliques, les chlorofibres, les polyoléfinés, les caoutchoucs synthétiques, l'alcool polyvinylique, les aramides, les fluorofibres, les phénoliques ...

L'invention vise également un composite *matériau fibreux / élastomère silicone réticulé* susceptible d'être obtenu par imprégnation au moyen de la composition silicone liquide ou du système bicomposant susvisés, caractérisé par une remontée capillaire de

moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

Description des figures :

- La figure 1 est un cliché d'une coupe d'un composite de silicone à base de matériau fibreux.
- La figure 2 est un schéma représentant les résultats d'un test T comparatif de remontée capillaire, effectué sur trois bandes de tissu α (témoin) et βa , βb (exemple I.7).

Les exemples qui suivent ont pour vocation d'illustrer des modes particuliers de réalisation de l'invention sans limiter celle-ci à ces simples modes particuliers.

EXEMPLE I : Préparation, imprégnation et propriétés d'une composition d'huiles de silicone selon l'invention

I.1- Préparation

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange progressivement, dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids) :

- 96,6 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi
- 11 parties de poly (diMe)(Mehydrogénénosiloxy) α, ω diMehydrogénosiloxy, de viscosité 25 mPa.s et contenant 20% de SiH
- 0,025 partie d'éthynylcyclohexanol
- 1 partie de vinyltriméthoxysilane
- 1 partie de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane
- 0,4 partie de titanate de butyle
- 0,022 partie de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

Note : Me correspond à un radical méthyle.

I.2- Propriétés de la composition ainsi préparée

- Viscosité :

On mesure la viscosité de la composition préparée au moyen d'un viscosimètre Brookfield : Viscosité = 2,3 Pa.s

- Réactivité :

La réactivité du bain est appréciée par la mesure de son temps de gel dans un GelTimer GelNorm commercialisé par OSI : Réactivité à 70°C = 30 min

I.3- Imprégnation

I.3.a Un tissu polyester de 200g/m² est imprégné de la composition au moyen d'une calandre de laboratoire.

Les conditions de l'imprégnation sont les suivantes :

- diamètre des cylindres 10 cm (largeur 25cm)
- vitesse de défilement 1 m/min
- pression appliquée 20kg/cm
- taux d'exprimage 35%

I.3.b Un tissu de verre de 300 g/m² est imprégné de la composition au moyen d'une calandre de laboratoire.

Les conditions de l'imprégnation sont les suivantes :

- diamètre des cylindres 10 cm (largeur 25cm)
- vitesse de défilement 1 m/min
- pression appliquée 22 kg/cm
- taux d'exprimage 30 %

I.4- Réticulation

La composition silicone déposée est réticulée en plaçant le composite résultant dans une étuve ventilée à 150°C pendant 1 min.

I.5- Propriétés mécaniques de l'élastomère silicone d'imprégnation après réticulation

Les propriétés mécaniques d'usage sont établies selon les normes du métier sur la base de pion de 6mm d'épaisseur pour la dureté et de plaque test de 2mm d'épaisseur pour les expériences en rupture. La réticulation est rendue complète par une cuisson en étuve ventilée de 30min à 150°C.

- Dureté Shore A = 33
- Résistance à la rupture = 3,9 MPa
- Elongation à rupture = 140 %

I.6- Contrôle de l'imprégnation

On observe la pénétration de la composition dans le tissu par Microscopie Electronique à Balayage.

Le cliché de la figure 1 présente une vue en coupe du composite obtenu à l'exemple I.3a. L'échelle correspondante est affichée sur l'image. Il démontre la qualité de l'imprégnation en révélant la compacité du composite résultant. Ce cliché montre la qualité de l'imprégnation obtenue par le procédé objet de l'invention. L'absence de solvant de fluidification ou d'émulsion permet d'éviter la formation de poches de solvant dans la matrice de la composition de silicone réticulée.

I.7- Résistance à la remontée capillaire

Procédure analytique :

La remontée capillaire est donnée par la hauteur de remontée d'un liquide avec lequel l'extrémité d'une bande de composite est en contact, selon un test T.

Le test T est conduit comme suit :

- on découpe une bande de 2 x 20 cm du composite matériau fibreux silicone,
- on prépare un bac contenant une encre colorée (par exemple de l'encre pour stylo plume),
- on suspend verticalement la bande de matériau fibreux découpée au-dessus du bac d'encre de manière à faire affleurer la bande sur l'encre,
- on définit le niveau 0 comme étant la ligne de ménisque de l'encre sur la bande,
- la bande de composite est laissée en place jusqu'à ce que le front de remontée de l'encre s'équilibre,
- on mesure la hauteur (H) en millimètres correspondant à la différence entre le niveau 0 et le niveau de remontée maximal de l'encre le long de la bande.

La remontée capillaire est définie par la distance H.

La résistance à la remontée capillaire est inversement proportionnelle à H.

Résultats

Les schémas de la figure 2 représentent comparativement la trace de telles remontées capillaires pour trois bandes de tissu :

- la bande témoin α de gauche correspond à une bande découpée d'un matériau fibreux non imprégné et enduit de 200g/m² d'élastomère silicone, sur chaque face ;

- la bande β_a du centre correspond à une bande découpée d'un composite selon l'invention, c'est-à-dire réalisé à partir d'un matériau fibreux à base de polyester, imprégné selon l'invention, puis enduit de 120g/m² d'élastomère silicone sur chaque face ;
- la bande β_b de droite correspond à une bande découpée d'un composite selon l'invention, c'est-à-dire réalisé à partir d'un matériau fibreux à base de verre, imprégné selon l'invention, puis enduit de 100g/m² d'élastomère silicone sur chaque face.

Les bandes (β) de la membrane architecturale silicone (composite) selon l'invention présente une remontée capillaire nulle, tandis que la bande (α) témoin présente une remontée capillaire sur plus de 100 mm.

On voit ainsi clairement que l'imprégnation selon l'invention prémunit de la remontée qui se fait sur l'intégralité de l'échantillon en son absence.

On a montré une formulation capable de satisfaire le compromis d'une faible viscosité apte à l'imprégnation de textiles et de propriétés mécaniques suffisantes pour les caractéristiques du composite. On notera que les propriétés atteintes permettent de classer le produit dans la gamme des élastomères ; en particulier l'élongation et la dureté sont typiques de cette classe.

Avec une telle composition, le niveau d'imprégnation du textile est excellent ce qui limite la remontée capillaire par infiltration le long de fibres du tissu qui seraient mal gainées par le polymère hydrophobant.

EXEMPLE II : Compositions d'huiles silicones fluides selon l'invention

Les exemples ci-après démontrent qu'avec des compositions très fluides telles que celles présentées, on peut couvrir une large gamme de dureté des élastomères tout en conservant des propriétés mécaniques raisonnables.

Les compositions présentées sont comme dans le premier exemple préparées à froid par simple mélange. Néanmoins leur préparation se fait de manière à disposer de deux parties, A et B, qui sont associées entre elles selon le ratio 100 A / 10 B, juste avant leur utilisation.

Les tableaux (I) et (II) ci-après décrivent ces compositions et les propriétés qu'elles développent.

TABLEAU I				
		2-1	2-2	2-3
Partie A				
Résine M M ^{vi} D ^{vi} D Q titrant 0.6% Vi, constituée de 17% M 0.5% Mvi, 75% D, 1.5% D ^{vi} , 6% Q		92	90	45
Poly diMe Me Vi siloxane α,ω -vinylé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s		0	0	45
Tétra Me, tétra Vi tétrasiloxane		0	2	0
Poly di Me di Me hydrogéné α,ω -SiH à 7.5% SiH et 0.3 Pa.s		8	13	0
Poly di Me hydrogéné $\alpha\omega$ Me ₃ de viscosité 0.02 Pa.s		0	0	8
Tri méthoxysilane de gamma méthacryloxypropyle		1	1	1
Tri méthoxysilane de gamma glycidoxypropyle		1	1	1
Ethynylcyclohexanol		250	250	250
		ppm	ppm	ppm
Partie B				
Résine M M ^{vi} D ^{vi} D Q titrant 0.6% Vi, constituée de 17% M 0.5% Mvi, 75% D, 1.5% D ^{vi} , 6% Q		96	96	38
Poly diMe Me Vi siloxane $\alpha\omega$ vinylé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s		0	0	58
Orthotitanate de tétrabutyle		4	4	4
Catalyseur de Karstedt à 10% de platine		215	215	215
		ppm	ppm	ppm
Dureté	Shore A	40	45	67
Résistance à la rupture	MPa	3.6	4.5	0.8
Elongation à la rupture	%	150	100	15
Viscosité A		2760	2040	2950
Viscosité B	mPa.s	4150	4190	2480
Viscosité A+B	mPa.s	3400	2250	2920

TABLEAU II

		3-1	3-2	3-4	3-3
Partie A					
Suspension à 25% de silice renforçante dans un PDMS $\alpha\omega$ vinyllée de viscosité 1.5 Pa.s		35	35	35	35
PDMS $\alpha\omega$ vinyllée de viscosité 1.5 Pa.s		55	55	35	37
PDMS $\alpha\omega$ vinyllée de viscosité 100 Pa.s		5	5	5	12
Poly diMe Me Vi siloxane α,ω -vinyllé à 2.5% Vi et 0.4 Pa.s		0	0	18	9
Poly di Me di Me hydrogéné α,ω -SiH à 7.5% SiH et 0.3 Pa.s		1.1	2.3	5	3.8
PDMS $\alpha\omega$ SiH à 5% de SiH		4.2	0	0	0
Tri méthoxysilane de gamma méthacryloxypropyle		1	1	1	1
Tri méthoxysilane de gamma glycidoxypropyle		1	1	1	1
Ethynylcyclohexanol		500	500	500	400
		ppm	ppm	ppm	ppm
Partie B					
Suspension à 25% de silice renforçante dans un PDMS $\alpha\omega$ vinyllée de viscosité 1.5 Pa.s		40	40	40	40
PDMS $\alpha\omega$ vinyllée de viscosité 1.5 Pa.s		56	56	56	56
Orthotitanate de tétrabutyle		4	4	4	4
Catalyseur de Karstedt à 10% de platine		215	215	215	215
		ppm	ppm	ppm	ppm
Dureté	Shore A	8	30	49	42
Résistance à la rupture	MPa	0.76	1	1.5	2.25
Elongation à la rupture	%	250	170	65	135
Viscosité A		2910	3800	2580	4330
Viscosité B	mPa.s	3400	3400	3400	3280
Viscosité A+B	mPa.s	3270	4190	2870	4760

REVENDICATIONS

-1- Composition silicone de traitement de matériau fibreux, réticulable en élastomère, comprenant:

- (a) au moins un polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, de préférence en C₂-C₆ liés au silicium ;
- (b) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- (c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, de préférence composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine ;
- (d) éventuellement au moins un promoteur d'adhérence ;
- (e) éventuellement une charge minérale ;
- (f) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation ;
- (g) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane ;
- (h) éventuellement des additifs fonctionnels pour conférer des propriétés spécifiques ;

caractérisée en ce que

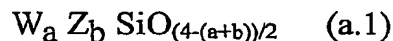
- elle présente une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 7000 mPa.s, à 25°C, et plus préférentiellement comprise entre 2000 et 5000 mPa.s à 25°C avant réticulation,
- elle présente, après réticulation complète par une cuisson en étuve ventilée de 30 minutes à 150°C, au moins l'une des propriétés mécaniques suivantes :

- une dureté Shore A au moins égale à 2, de préférence comprise entre 5 et 65 ;
- une résistance à la rupture au moins égale à 0,5 N.mm⁻¹, de préférence au moins égale à 1,0 N.mm⁻¹ et plus préférentiellement au moins égale à 2 N.mm⁻¹ ;
- une elongation à la rupture au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 100 % et plus préférentiellement au moins égale à 200 %.

-2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est fluide et obtenue en ayant recours ni à une dilution, ni à une solubilisation, ni à une émulsification, et en ce qu'elle est apte à imprégner à cœur un matériau fibreux puis à réticuler.

-3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est apte à imprégner à cœur un matériau fibreux puis à réticuler de manière à former un composite ayant une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

-4- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyorganosiloxane (a) choisi présente des motifs de formule :



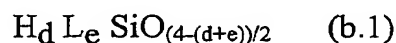
dans laquelle :

- W est un groupe alcényle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



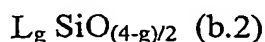
dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

-5- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polyorganosiloxane (b) comporte le motif siloxyle de formule :



dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, et ainsi que parmi les groupes aryles ;
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

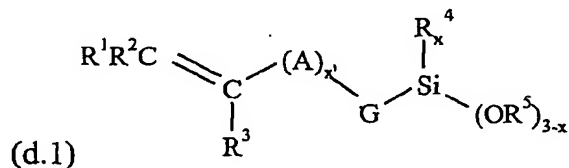


dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

-6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les proportions de (a) et de (b) sont telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (b) sur les radicaux alcényles liés au silicium dans (a) est compris entre 0,4 et 10.

-7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel le promoteur d'adhérence comprend :

(d.1) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^1 , R^2 , R^3 sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en $C_1 - C_4$ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en $C_1 - C_3$;
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en $C_1 - C_4$;
- G est un lien valenciel ;
- R^4 et R^5 sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en $C_1 - C_4$ linéaire ou ramifié ;
- $x' = 0$ ou 1
- $x = 0$ à 2,

ledit composé (d.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(d.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (d.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

(d.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale $M(OJ)_n$, avec $n =$ valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$, M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg,

ledit composé (d.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

-8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel le promoteur d'adhérence est présent à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants.

-9- Système bicomposant précurseur de la composition silicone liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que :

- il se présente en deux parties A et B distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties A et B comprend le catalyseur (c) et une seule espèce (a) ou (b) de polyorganosiloxane; et
- la partie A ou B contenant le polyorganosiloxane (b) est exempte de composé (d.3) du promoteur (d).

-10- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou d'un système selon la revendication 9, pour imprégner un support fibreux à l'exception de tout textile architectural.

-11- Composite caractérisé en qu'il comprend au moins un support fibreux, à l'exclusion de tout textile architectural, imprégné à cœur d'élastomère silicone réticulé obtenu à partir de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou d'un système selon la revendication 9.

-12- Composite selon la revendication 11, caractérisé en qu'une remontée capillaire de moins de 20 mm, de préférence de moins de 10 mm et plus préférentiellement encore égale à 0, la remontée capillaire étant mesurée selon un test T.

1/1



Fig.1

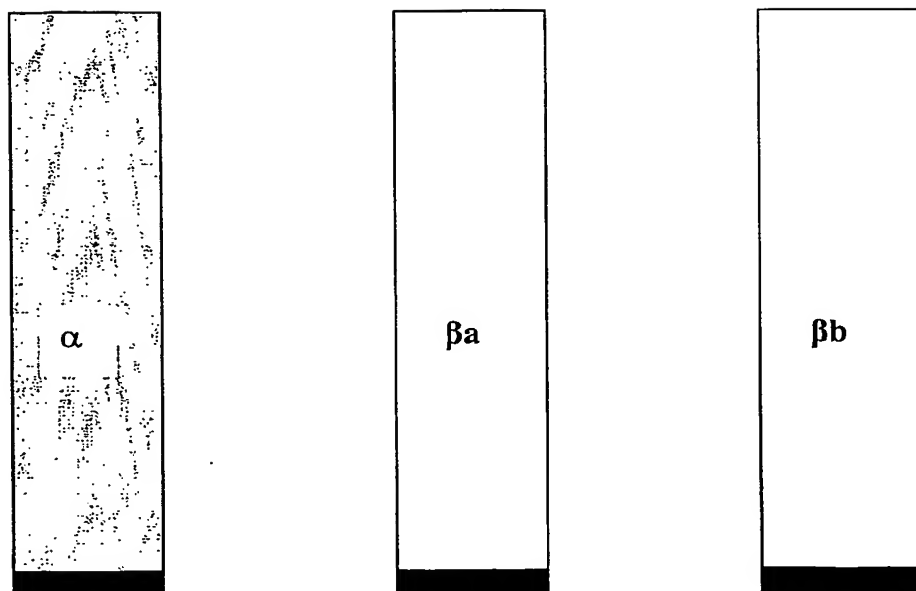


Fig.2



SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/50017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D183/04 D06M15/643 D06N3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D D06M D06N C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 078 823 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 28 February 2001 (2001-02-28) claims 1-4 page 2, line 3 - line 6 page 3, line 29 - line 32 page 6, line 35 - line 47 page 7; example 1 ---	1-12
X	EP 0 543 401 B (TOSHIBA SILICONE) 26 May 1993 (1993-05-26) claims 1-10 page 6, line 38 - line 46 page 6 -page 7; example 1 page 10; example 6 page 16; example 15 page 19; example 20 --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2004

Date of mailing of the international search report

03/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/50017

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 840 B (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 August 1993 (1993-08-04) claims 1-6 page 2, line 22 - line 25 page 2, line 41 -page 3, line 9 page 3, line 42 -page 4, line 31 page 4, line 41 - line 47 ---	1-8, 10-12
X	EP 0 764 702 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 26 March 1997 (1997-03-26) claims 1-8 page 2, line 3 - line 10 page 2, line 19 - line 28 page 2, line 43 -page 3, line 54 ---	1-8, 10-12
A	EP 0 773 262 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 14 May 1997 (1997-05-14) claims 1-8 page 2, line 3 - line 5 page 5, line 15 -page 6, line 4 ---	1,9
A	EP 0 846 720 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 10 June 1998 (1998-06-10) claims 1-12 page 7; table 1 ---	1
A	EP 0 718 432 B (DOW CORNING) 26 June 1996 (1996-06-26) claim 1 page 5, line 4 - line 13 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/50017

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1078823	A	28-02-2001	JP 2001059052 A	06-03-2001
			DE 60000809 D1	02-01-2003
			DE 60000809 T2	10-07-2003
			EP 1078823 A2	28-02-2001
			US 6387520 B1	14-05-2002
EP 0543401	B	26-05-1993	JP 3268801 B2	25-03-2002
			JP 5140459 A	08-06-1993
			DE 69214603 D1	21-11-1996
			DE 69214603 T2	27-03-1997
			EP 0543401 A1	26-05-1993
			HK 1006026 A1	05-02-1999
			KR 9614565 B1	16-10-1996
			US 5296298 A	22-03-1994
EP 0553840	B	04-08-1993	JP 2592021 B2	19-03-1997
			JP 5214295 A	24-08-1993
			DE 69301934 D1	02-05-1996
			DE 69301934 T2	05-09-1996
			EP 0553840 A1	04-08-1993
			US 5877256 A	02-03-1999
EP 0764702	A	26-03-1997	JP 3115808 B2	11-12-2000
			JP 9087585 A	31-03-1997
			EP 0764702 A2	26-03-1997
			US 5789084 A	04-08-1998
EP 0773262	A	14-05-1997	JP 9132718 A	20-05-1997
			EP 0773262 A2	14-05-1997
			US 5708054 A	13-01-1998
EP 0846720	A	10-06-1998	JP 3413715 B2	09-06-2003
			JP 10168316 A	23-06-1998
			DE 69703337 D1	23-11-2000
			DE 69703337 T2	26-04-2001
			EP 0846720 A2	10-06-1998
			US 5872172 A	16-02-1999
EP 0718432	B	26-06-1996	DE 69528442 D1	07-11-2002
			DE 69528442 T2	14-08-2003
			EP 0718432 A1	26-06-1996
			JP 8209068 A	13-08-1996
			TW 408163 B	11-10-2000
			US 6387451 B1	14-05-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/50017

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09D183/04 D06M15/643 D06N3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09D D06M D06N C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 078 823 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 28 février 2001 (2001-02-28) revendications 1-4 page 2, ligne 3 - ligne 6 page 3, ligne 29 - ligne 32 page 6, ligne 35 - ligne 47 page 7; exemple 1 ---	1-12
X	EP 0 543 401 B (TOSHIBA SILICONE) 26 mai 1993 (1993-05-26) revendications 1-10 page 6, ligne 38 - ligne 46 page 6 -page 7; exemple 1 page 10; exemple 6 page 16; exemple 15 page 19; exemple 20 --- -/--	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/50017

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 553 840 B (DOW CORNING TORAY SILICONE) 4 août 1993 (1993-08-04) revendications 1-6 page 2, ligne 22 - ligne 25 page 2, ligne 41 -page 3, ligne 9 page 3, ligne 42 -page 4, ligne 31 page 4, ligne 41 - ligne 47 ---	1-8, 10-12
X	EP 0 764 702 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 26 mars 1997 (1997-03-26) revendications 1-8 page 2, ligne 3 - ligne 10 page 2, ligne 19 - ligne 28 page 2, ligne 43 -page 3, ligne 54 ---	1-8, 10-12
A	EP 0 773 262 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 14 mai 1997 (1997-05-14) revendications 1-8 page 2, ligne 3 - ligne 5 page 5, ligne 15 -page 6, ligne 4 ---	1,9
A	EP 0 846 720 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 10 juin 1998 (1998-06-10) revendications 1-12 page 7; tableau 1 ---	1
A	EP 0 718 432 B (DOW CORNING) 26 juin 1996 (1996-06-26) revendication 1 page 5, ligne 4 - ligne 13 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/50017

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1078823	A	28-02-2001	JP 2001059052 A	06-03-2001
			DE 60000809 D1	02-01-2003
			DE 60000809 T2	10-07-2003
			EP 1078823 A2	28-02-2001
			US 6387520 B1	14-05-2002
EP 0543401	B	26-05-1993	JP 3268801 B2	25-03-2002
			JP 5140459 A	08-06-1993
			DE 69214603 D1	21-11-1996
			DE 69214603 T2	27-03-1997
			EP 0543401 A1	26-05-1993
			HK 1006026 A1	05-02-1999
			KR 9614565 B1	16-10-1996
			US 5296298 A	22-03-1994
EP 0553840	B	04-08-1993	JP 2592021 B2	19-03-1997
			JP 5214295 A	24-08-1993
			DE 69301934 D1	02-05-1996
			DE 69301934 T2	05-09-1996
			EP 0553840 A1	04-08-1993
			US 5877256 A	02-03-1999
EP 0764702	A	26-03-1997	JP 3115808 B2	11-12-2000
			JP 9087585 A	31-03-1997
			EP 0764702 A2	26-03-1997
			US 5789084 A	04-08-1998
EP 0773262	A	14-05-1997	JP 9132718 A	20-05-1997
			EP 0773262 A2	14-05-1997
			US 5708054 A	13-01-1998
EP 0846720	A	10-06-1998	JP 3413715 B2	09-06-2003
			JP 10168316 A	23-06-1998
			DE 69703337 D1	23-11-2000
			DE 69703337 T2	26-04-2001
			EP 0846720 A2	10-06-1998
			US 5872172 A	16-02-1999
EP 0718432	B	26-06-1996	DE 69528442 D1	07-11-2002
			DE 69528442 T2	14-08-2003
			EP 0718432 A1	26-06-1996
			JP 8209068 A	13-08-1996
			TW 408163 B	11-10-2000
			US 6387451 B1	14-05-2002